

6) Anhang. Die Umsetzungsprodukte von Talk mit schmelzenden Chloriden.

Anschließend wurden noch Röntendiagramme der früher (a. a. O.²⁾ beschriebenen Reaktionsprodukte des Talkes mit schmelzenden Chloriden zweiwertiger Metalle aufgenommen. Es ergab sich, daß aus Talk mit $MgCl_2$ bei etwa 800° nur Metatalk entsteht, mit $CoCl_2$ und $MnCl_2$ ein Gemisch von Metatalk mit Enstatit und vielleicht auch Klinoenstatit.

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für Unterstützung durch Geldmittel und Apparate zu Dank verpflichtet.

403. Alexander Spassow: Über das Acylieren des Acetessigesters in Gegenwart von Magnesium.

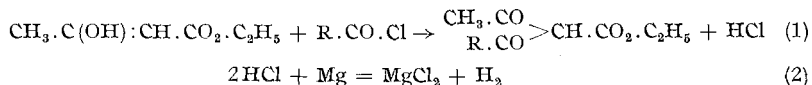
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Sofia.]
(Eingegangen am 21. Oktober 1937.)

Zur Darstellung von acylierten Acetessigestern wird gewöhnlich die klassische Methode von L. Claisen¹⁾ angewandt, wobei Natrium-acetessigester mit dem entsprechenden Säurechlorid umgesetzt und hauptsächlich das *C*-Derivat erhalten wird. Bei manchen Säurechloriden entsteht aber in nicht unbeträchtlicher Menge auch das *O*-Derivat. Dieses hat mehr theoretisches Interesse, während die *C*-Acyl-acetessigester infolge der bei ihnen möglichen verschiedenen Spaltungen vielseitige Anwendung in der organischen Synthese finden.

In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich gezeigt, daß die Hydroxylgruppe der Alkohole, auch wenn sie sich an einem tertiären Kohlenstoffatom befindet, in den meisten Fällen sehr leicht und glatt veresterbar ist, wenn man den Alkohol mit Säurechlorid in Anwesenheit von Magnesium umsetzt.

Der Acetessigester, in seiner Enolform, enthält ebenfalls eine freie Hydroxylgruppe. Obwohl diese im Gegensatz zum neutralen alkoholischen Hydroxyl sauren Charakter hat, reagieren die Säurechloride sehr leicht auch mit Acetessigester, wenn man in Gegenwart von Magnesium acyliert. Die so gewonnenen acylierten Acetessigester sind *C*-Acyl-Derivate von der allgemeinen Form $\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die Bildung von *O*-Derivaten bei der Reaktion konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Reaktion zwischen Acetessigester und dem Säurechlorid wird durch Erhitzen in Benzol-Lösung ausgeführt. Sie verläuft unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Wasserstoff und ist in ziemlich kurzer Zeit beendet. Schematisch ist der Reaktionsvorgang folgender:



Die Reaktion zwischen Acetessigester und Benzoylchlorid verläuft komplizierter. Das ist jedoch auf sekundäre Reaktionen zwischen dem nach

¹⁾ A. 276, 162 [1893]; auch L. Bouveault u. A. Bongert, Bull. Soc. chim. France 27, 1038, 1046 [1902].

²⁾ B. 70, 1926 [1937].

obigem Schema erhaltenen Benzoyl-acetessigester und anderen Reaktionsprodukten zurückzuführen.

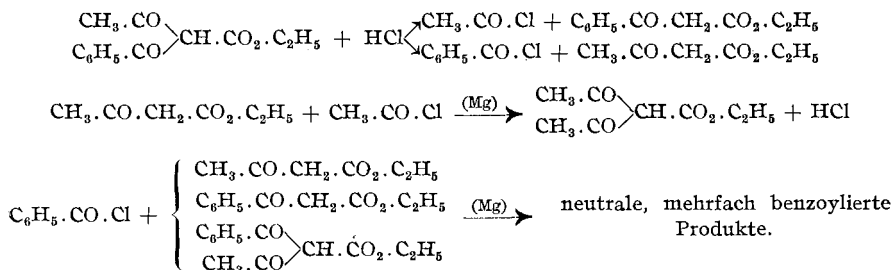
Von größerem Interesse ist die Rolle des Magnesiums. Zwischen der Veresterung der Alkohole und dem Acylieren des Acetessigesters besteht fast vollkommene Übereinstimmung. Beide Prozesse vollziehen sich in Abwesenheit von Magnesium ziemlich langsam und meistens in ganz unbedeutendem Umfang. Die Wirkung des Magnesiums äußert sich vor allem in einer Beschleunigung der Acylierung. Beide Umsetzungen verlaufen unter Chlorwasserstoff-Entwicklung. Im Gegensatz zur Veresterung der Alkohole wird aber beim Acetessigester nur ein kleiner Teil des Chlorwasserstoffs vom Magnesium gebunden. Der größte Unterschied besteht jedoch darin, daß bei den Alkoholen *O*-Acyl-Derivate entstehen, während beim Acetessigester die Acylgruppe an ein Kohlenstoffatom tritt. Diese Verschiedenheit ist wahrscheinlich auf den verschiedenen Charakter der Alkohol- und Enol-Hydroxylgruppen zurückzuführen.

Über die Art und Weise, auf die das Magnesium oder vielleicht irgendeine Mg-Verbindung die Acylierung des Acetessigesters beschleunigt, kann noch kaum etwas ausgesagt werden. Die Vermutung, daß sich eine Zwischenverbindung des Magnesiums, ähnlich den Na-, Cu- u. a. Salzen des Acetessigesters, bildet, ist nicht sehr wahrscheinlich. Metallisches Magnesium und Acetessigester reagieren unter ähnlichen Bedingungen anscheinend nicht. Außerdem entwickelt sich beim Acylieren Chlorwasserstoff; schließlich ist die Menge des gebundenen Magnesiums nicht äquivalent dem erhaltenen acylierten Acetessigester, sondern sie ist kleiner (beim Acetyl-acetessigester ist dieses Verhältnis etwa 1 zu 1.5 bis 2). Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß der freie Acetessigester acyliert wird, und daß die Reaktion in einer direkten Einwirkung des Säurechlorids auf den Enol-Acetessigester besteht, bei welcher das Magnesium oder eine Magnesiumverbindung als Kondensationsmittel katalytisch wirkt. In ihrem sauren Charakter unterscheidet sich also die Reaktion wesentlich von der klassischen Claisenschen Methode.

Über die Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Methode läßt sich folgendes sagen. Acylierungsversuche wurden mit nachstehenden Säurechloriden ausgeführt: Acetyl-, Propionyl-, *n*-Butyryl-, Isobutyryl-, Isovalerianyl- und Benzoylchlorid. Die aliphatischen Säurechloride reagieren mit dem Acetessigester in der Regel sehr glatt und leicht. Aus dem rohen Reaktionsprodukt kann man außer *C*-acyliertem Acetessigester noch unveränderten Acetessigester und die dem Säurechlorid entsprechende Säure isolieren. Die Bildung von neutralen, in Kalilauge unlöslichen Produkten ist unbedeutend. In verhältnismäßig größerer Menge scheinen solche Stoffe beim *n*-Butyrylchlorid zu entstehen, jedoch auch hier konnte ich die Bildung von *O*-Butyryl-acetessigester nicht mit Sicherheit feststellen.

Die Ausbeute an *C*-Acyl-acetessigester ist beim Acetylchlorid ziemlich hoch (75%). Bei den übrigen aliphatischen Säurechloriden ist sie niedriger und bewegt sich zwischen 30 und 45%. In diesen Grenzen liegt ungefähr auch die Ausbeute der nach der klassischen Methode aus Natrium-acetessigester dargestellten *C*-Acyl-acetessigester. Wegen der verhältnismäßig leichten und raschen Durchführbarkeit und besonders der leichteren Isolierung des gewonnenen Acyl-acetessigesters aus der Reaktionsmischung infolge der Abwesenheit von *O*-Derivaten hat die beschriebene Methode gewisse Vorzüge.

Die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Acetessigester ist von einigen sekundären Reaktionen begleitet. Außer *C*-Benzoyl-acetessigester konnte ich aus der Reaktionsmischung noch Diacetyl-essigester und Benzoyl-essigester isolieren. Außerdem scheinen bei der Reaktion noch mehrfach benzoilylierte Essigester zu entstehen. Die Bildung dieser komplizierten Mischung ist auf eine sekundäre Einwirkung des entwickelten Chlorwasserstoffs auf den *C*-Benzoyl-acetessigester zurückzuführen. Schematisch kann die Reaktion folgendermaßen dargestellt werden:



Ich konnte diesen komplizierteren Reaktionsvorgang reproduzieren, indem ich eine Benzol-Lösung von äquivalenten Mengen Acetessigester und Benzoyl-acetessigester in Anwesenheit von Magnesium in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff erhitzte. Aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch konnte ich die im Schema angeführten Stoffe isolieren. Die mehrfach benzoilylierten Produkte blieben dabei im Destillierkolben als dickes, nichtflüchtiges Öl zurück.

Beschreibung der Versuche.

Alle Versuche werden auf eine und dieselbe Art ausgeführt. 0.15 oder 0.2 Mol Acetessigester werden mit trockenem Benzol verdünnt. Auf je 0.1 Mol Acetessigester kommen 20—25 g Benzol und 0.05 g-Atome Magnesium in Form dünner Drehspäne, die zur Lösung zugegeben werden. Zu der Mischung wird das Säurechlorid in schwachem Überschuß (etwa 2.5 oder 3 Mol. Säurechlorid auf 2 Mol. Acetessigester) hinzugefügt. Bei einigen Säurechloriden tritt sofort eine schwache Gasentwicklung ein, die sich allmählich verstärkt³⁾. Die Mischung wird im Paraffinbade bei 80—85° 45 Min. bis 1 Stde. erhitzt. Nur bei Propionylchlorid erhitzt man etwa 2 Stdn. Das gewöhnlich schwach dunkel gewordene Produkt wird abgekühlt, die Flüssigkeit dekantiert und das nicht umgesetzte Magnesium (40—70%) mit Äther ausgewaschen. Der Rest in dem Kolben wird unter Kühlung mit Wasser zersetzt, und die wäßr. Lösung, nach Abfiltrieren vom übrigen Magnesium zur abdekantierten Benzol-Äther-Lösung hinzugefügt. Das Gemisch wird einmal ausgeäthert und die Ätherauszüge über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rest im Vakuum fraktioniert.

Die Isolierung der reinen *C*-Acyl-acetessigester erfolgt am besten mittels der Kupfersalze. Zu diesem Zwecke wird bei der Destillation in breiteren (15—20°) Temperaturgrenzen aufgefangen. Der Vorlauf, welcher noch etwas

³⁾ Arbeitet man in Chloroform-Lösung, so verläuft die Reaktion so stürmisch, daß die Mischung aus dem Kühler geschleudert werden kann.

acylierten Acetessigester enthält, wird mit dem Rest im Kolben zusammen nochmals destilliert. Die auf diese Weise erhaltene Fraktion, die in Kalilauge fast vollkommen löslich ist, wird mit einer gesättigten Lösung von Kupferacetat geschüttelt. Beim Acetyl- und Isovaleryl-acetessigester fällt das Kupfersalz sofort aus. Bei den übrigen acylierten Acetessigestern wird das dunkelblau gewordene Öl gewöhnlich innerhalb einiger Stunden fest. Durch Zersetzen des Kupfersalzes mit verd. Schwefelsäure und Extrahieren mit Äther wird reiner Acyl-acetessigester gewonnen. Dieser ist in 5-proz. Kalilauge vollkommen löslich und bei der Destillation im Vak. geht er innerhalb von 2—3^o vollkommen über. Es folgt eine kurze Beschreibung der so dargestellten Acyl-acetessigester.

Acetyl-acetessigester: Der reine Ester wird aus der Fraktion 80—98^o/11 mm gewonnen. Das Kupfersalz scheidet sich sofort fest aus Schmp. 151^o. Aus ihm dargestellter Ester siedet bei 93—94^o/11 mm. Ausb. aus 0.2 Mol Acetessigester 25.4 g (74% d. Th.).

Propionyl-acetessigester: Der Ester wird aus der Fraktion 85—110^o/12 mm mittels Kupferacetats isoliert. Das ausgefällte Cu-Salz enthält keinen Kupfer-acetessigester⁴⁾. **Cu-Propionyl-acetessigester:** Schmp. 78—79^o. Aus Methylalkohol-Wasser blaue, aus Petroläther violette Nadeln. Aus ihm dargestellter Ester siedet bei 104—106^o/12 mm. Ausb. aus 0.2 Mol Acetessigester 13.5 g (36% d. Th.).

n-Butyryl-acetessigester: Der Ester wird aus der Fraktion 95—118^o/11 mm mit Kupferacetat ausgefällt. Das dunkelblaue Öl kristallisiert manchmal unvollständig. In diesem Falle wird die Fraktion in 5-proz. kalter Kalilauge gelöst, mit Äther extrahiert und der Ester mit verd. Schwefelsäure abgeschieden. Die mit Kupferacetat versetzte Fraktion wird dann bald fest. **Cu-Salz:** Es scheint in zwei Modifikationen zu existieren — eine stabile, violette, vom Schmp. 62—63^o, und eine blaue, die bei 52—53^o schmilzt⁵⁾ (aus Methylalkohol-Wasser oder Petroläther). Der aus dem Kupfersalz dargestellte n-Butyryl-acetessigester siedet bei 109—111^o/11 mm. Ausb. aus 0.2 Mol Acetessigester 16.5 g (40% d. Th.).

Der in Kalilauge unlösliche Teil (1—1.5 g) siedet größtenteils bei 105—109^o/10 mm. Die Analyse stimmte nur ungefähr auf *O*-Butyryl-acetessigester.

Analyse des Cu-Salzes. Blau: 0.6972 g Sbst.: 0.1173 g CuO. Violett: 0.7488 g Sbst.: 0.1258 g CuO.

$C_{20}H_{30}O_8Cu$. Ber. Cu 13.78. Gef. Cu blau 13.44, violett 13.42.

Isobutyryl-acetessigester: Er wird aus der bei 95—115^o/11 mm siedenden Fraktion mit Kupferacetat ausgefällt. **Cu-Salz:** (blaue Nadeln) Schmp. 95—96^o (aus Methylalkohol-Wasser). Aus ihm dargestellter Isobutyryl-acetessigester siedet bei 109—110.5^o/13 mm. Ausb. aus 0.15 Mol Acetessigester 11.5 g (38% d. Th.).

Analyse des Cu-Salzes. 0.4992, 0.4204 g Sbst.: 0.0862, 0.0702 g CuO.

$C_{20}H_{30}O_8Cu$. Ber. Cu 13.78. Gef. Cu 1. 13.80, 2. 13.34.

⁴⁾ Die Ursache, daß C. Bülow u. E. Hailer — B. **35**, 915 [1902] — keinen reinen Kupfer-propionylacetessigester erhalten konnten, beruht wahrscheinlich auf einer größeren Beimengung von Acetessigester.

⁵⁾ Nach A. Bongert — Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 820 [1901]; Bull. Soc. chim. France **27**, 1046 [1902] — kristallisiert Kupfer-butyrylacetessigsäure-äthylester in blauen Nadeln und schmilzt bei 89^o (92^o).

Isovalerianyl-acetessigester: Aus der Fraktion 100—120°/10 mm wird der Ester mit Kupferacetat sofort fest ausgefällt. Cu-Salz: hellblau, Schmp. 109—110°. Der aus ihm dargestellte Isovaleryl-acetessigester siedet bei 114—116.5°/10 mm. Ausb. aus 0.15 Mol Acetessigester 14.5 g (45% d. Th.).

Benzoyl-acetessigester: Das aus 0.2 Mol Acetessigester und Benzoylchlorid isolierte rohe Reaktionsprodukt gab bei der Destillation 11.5 g (34% d. Th.) Acetyl-acetessigester (Sdp. 90—96°/11 mm) und 25 g einer zweiten Fraktion, die hauptsächlich bei 140—150°/11 mm und 165—175°/11 mm überging. Durch Verarbeiten mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung wird aus ihr 11.0 g (30% d. Th.) Benzoyl-essigester (Sdp. 145—147°/10 mm; Cu-Salz: blaßgrün, Schmp. 180—181°) und 14.5 g (31% d. Th.) Benzoyl-acetessigester (Sdp. 171—172°/13 mm; Cu-Salz: blau, Schmp. 221—222°) gewonnen. In dem Destillationskolben bleibt ein nichtflüchtiger, vor der Destillation neutraler Rückstand. In dem rohen Reaktionsprodukt lassen sich noch wenig Benzoylchlorid und Benzoesäure nachweisen.

404. Edmund Schjånberg: Über die Addition von Chlorwasserstoff an Pentensäuren.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Universität Lund.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1937.)

Die Anlagerung von Halogenwasserstoffen in gasförmigem Zustand oder in wäßriger Lösung an eine Äthylenbindung erfolgt verschieden leicht, am leichtesten diejenige von Jodwasserstoff, schwieriger die von Brom- und Chlorwasserstoff, während es nicht gelingt, Fluorwasserstoff anzulagern. Man kann die Anlagerung aber durch Temperatur- und Druckerhöhung und durch katalytisch wirkende Substanzen (z. B. Eisen- und Aluminiumchlorid) erleichtern.

Die Anlagerung erfolgt bekanntlich vorzugsweise nach dem Prinzip von Markownikow, d. h. das Halogen vereinigt sich mit dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom; sie kann aber z. B. durch die Wirkung einer Carboxylgruppe völlig verschleiert werden, eine Wirkung, die aufhört, wenn eine größere Anzahl CH_2 -Gruppen zwischen der Carboxylgruppe und der Doppelbindung liegt. Die Ergebnisse älterer Untersuchungen über die Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Säuren werden im allgemeinen in dem Satz zusammengefaßt, daß man aus α, β -ungesättigten Säuren nur β -substituierte, aus β, γ -ungesättigten Säuren fast nur γ -substituierte und aus γ, δ -ungesättigten Säuren γ -substituierte Säuren erhält. Doch verläuft die Addition nicht absolut eindeutig nach diesen Regeln.

Linstead und seine Mitarbeiter¹⁾ haben u. a. die Addition von Bromwasserstoff an Vinyl- und Allyl-essigsäure untersucht. Sie fanden, daß diese Säuren in Kohlenwasserstofflösungen andere Produkte als in anderen Lösungsmitteln liefern, und daß die Richtung der Addition bei den unverdünnten Säuren umgekehrt wie bei den Estern ist. Die Richtung der Addition ist außerdem von Alkylsubstitution an der Doppelbindung abhängig, während sie von der Lage der Doppelbindung zu der Carboxylgruppe unabhängig ist.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 568.